

## © EPODOC / EPO

PN - RU2179480 C1 20020220  
TI - FLOTATION REAGENT  
AB - flotation concentration of mineral resources. SUBSTANCE: flotation reagent has carboxyl -COOH and amide -CONH functional groups as the base of floatoactive moiety. Flotation reagent is prepared by modification of vegetable raw by method of catalytical oxidation in aqueous alkaline solutions in the presence of copper divalent salts. Reagent has the following composition, wt. -%: starch modified by carboxyl groups, 50-80; partially hydrolyzed protein, 7-30; hydrolyzed lipids, 0.9-12; sugars, 1-8; cellulose, 1.5-12 and mineral substances, the balance. Invention can be used in processing sulfide, nonsulfide, iron, phosphorus- and boron-containing ores and rare and precious metals also, coal and mining and chemical raw. EFFECT: enhanced efficiency of flotation. 2 ex  
PA - MEDVEDEVA LIDIJA VLADIMIROVNA; KHURSHUDOV VADIM ALEKSANDROVIC; DUDKO MIKHAIL PETROVICH; LYGACH VIKTOR NIKIFOROVICH; LADYGINA GALINA VIKTOROVNA  
IN - MEDVEDEVA L V; KHURSHUDOV V A; DUDKO M P; LYGACH V N; LADYGINA G V  
AP - RU20010105470 20010228  
PR - RU20010105470 20010228  
DI - I  
CO - B03D1/016; B03D1/004



(19) RU (11) 2 179 480 (13) C1

(51) МПК<sup>7</sup> В 03 D 1/016, 1/004

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001105470/03, 28.02.2001

(24) Дата начала действия патента: 28.02.2001

(46) Дата публикации: 20.02.2002

(56) Ссылки: ГОЛЬМАН А.М. и др. Флотационные реагенты. - М.: Наука, 1986, с.155-159. SU 1304891 A1, 23.04.1987. SU 1344418 A1, 15.10.1987. SU 1711978 A1, 15.02.1992. SU 582838 A, 11.12.1977. SU 1168290 A, 23.07.1985. SU 1837987 A1, 30.08.1993. RU 2042432 C1, 27.08.1995. RU 2079376 C1, 20.05.1997. US 5147528 A, 15.09.1992.

(62) Первичная заявка, из которой выделена настоящая: 2000129227 (23.11.2000)

(98) Адрес для переписки:  
121087, Москва, ул. Новозаводская, 2,  
корп. 6/7, кв 66, Т.С.Скомороховой

(71) Заявитель:  
Медведева Лидия Владимировна,  
Хуршудов Вадим Александрович,  
Дудко Михаил Петрович,  
Лыгач Виктор Никифорович,  
Ладыгина Галина Викторовна

(72) Изобретатель: Медведева Л.В.,  
Хуршудов В.А., Дудко М.П., Лыгач  
В.Н., Ладыгина Г.В.

(73) Патентообладатель:  
Медведева Лидия Владимировна,  
Хуршудов Вадим Александрович,  
Дудко Михаил Петрович

(54) ФЛОТАЦИОННЫЙ РЕАГЕНТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к флотационному обогащению полезных ископаемых и может быть использовано при переработке сульфидных, несulfидных, железных, фосфор- и борсодержащих руд, а также руд редких и благородных металлов, угля и горнохимического сырья. Технический результат - повышение эффективности флотации. Флотореагент содержит в качестве основы флотоактивной части карбоксильную -COOH и амидную -CONH функциональные

группы, при этом его получают путем модификации растительного сырья методом каталитического окисления в водных щелочных растворах в присутствии солей двухвалентной меди. Реагент имеет следующий состав, мас. %:  
модифицированный карбоксильными группами крахмал 50-80; частично гидролизированный белок 7-30; гидролизированные жиры 0,9-12; сахара 1-8; клетчатка 1,5-12; минеральные вещества - остальное.

RU 2 179 480 C1

RU 2 179 480 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 179 480** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **B 03 D 1/016, 1/004**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001105470/03, 28.02.2001

(24) Effective date for property rights: 28.02.2001

(46) Date of publication: 20.02.2002

(62) Earlier application: 2000129227 (23.11.2000)

(98) Mail address:  
121087, Moskva, ul. Novozavodskaja, 2,  
korp. 6/7, kv. 66, T.S.Skomorokhovo

(71) Applicant:  
Medvedeva Lidija Vladimirovna,  
Khurshudov Vadim Aleksandrovich,  
Dudko Mikhail Petrovich,  
Lygach Viktor Nikiforovich,  
Ladygina Galina Viktorovna

(72) Inventor: Medvedeva L.V.,  
Khurshudov V.A., Dudko M.P., Lygach  
V.N., Ladygina G.V.

(73) Proprietor:  
Medvedeva Lidija Vladimirovna,  
Khurshudov Vadim Aleksandrovich,  
Dudko Mikhail Petrovich

(54) **FLOTATION REAGENT**

(57) Abstract

FIELD: flotation concentration of mineral resources. SUBSTANCE: flotation reagent has carboxyl -COOH and amide -CONH functional groups as the base of floactive moiety. Flotation reagent is prepared by modification of vegetable raw by method of catalytical oxidation in aqueous alkaline solutions in the presence of copper divalent salts. Reagent has the following

composition, wt. -%: starch modified by carboxyl groups, 50-80; partially hydrolyzed protein, 7-30; hydrolyzed lipids, 0.9-12; sugars, 1-8; cellulose, 1.5-12 and mineral substances, the balance. Invention can be used in processing sulfide, nonsulfide, iron, phosphorus- and boron-containing ores and rare and precious metals also, coal and mining and chemical raw. EFFECT: enhanced efficiency of flotation. 2 ex

RU 2 179 480 C1

RU 2 179 480 C1

флотореагентов, поскольку их функциональное свойство основано на способности модифицировать поверхность /А.М. Эйгенес, "Модификаторы во флотационном процессе", М., Недра, 1977 г., 216 с./.

При флотации руд большое применение находят органические флотореагенты. В качестве органических модификаторов много лет находят применение такие реагенты, как крахмал, декстрин, таннин, квебрахо и лингин с целью увеличения эффективности флотации при обогащении несulфидных руд. Эти реагенты характеризуются большим молекулярным весом, а также присутствием сильно гидрированных поллярных групп, таких как  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $SO_3H$ .

Известно, что растворы крахмала, не подвергшиеся деструкции, образуют высокомолекулярные дисперсии /US, 5 525 212, кл. В 03 D 1/06, 1996 г., US, 4 720 339, кл. В 03 D 1/14, 1988 г./.

Диспергирующие свойства крахмала на минералы связаны с его адсорбцией на поверхности за счет поллярных гидроксильных групп, в основном, за счет водородных связей. Крахмал при расходах 50-500 г/т в виде 2-5% раствора подавляет молибденит, а при больших расходах и других сульфиды, крахмал эффективно дисперсирует тальк, графит, углистые минералы, слюду, кварц, силикаты, пирроп, зиркон, флюорит, барит и др. Он также способствует повышению извлечения золота при флотации руд, содержащих глинистые шламь.

Гидролизующий крахмал еще более интенсивно дисперсирует окислы железа /Л.Р. Шубов и др., "Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья", М., "Недра", 1990 г., с.343/.

Известно, что диспергирующие свойства крахмала зависят от характеристик минерала, типа крахмала, числа функциональных групп в присутствия в пульпе других реагентов /US, 4 720 339, кл. В 03 D 1/14, 1988 г./.

Декстрин является более слабым и избирательным дисперсом, чем крахмал. Он активирует флотацию флюорита, слабо дисперсирует канцит и сильнее барит. Избирательность его действия усиливается в щелочной среде. Действие декстрина на минеральную поверхность сводится к ее гидратации, уменьшению адсорбции гидратации, /US, 4 880 529, кл. В 03 D 1/02, 1989 г./.

Известно, что применение крахмала и декстрина имеет ряд существенных недостатков. Крахмал - это флотореагент узконаправленного действия, т.к. проявляет преимущественно свойства депрессора, он работает только в сочетании с другими флотореагентами. Кроме того, крахмал является дорогостоящим пищевым продуктом, что ограничивает его применение в коммерческих целях. В ряде стран существует запрет на использование крахмала как пищевого продукта в коммерческих целях. Использование крахмала и декстрина связано с проблемой их биодеструкции, т.е. разрушением под действием бактерий, в результате чего происходит уменьшение молекулярной массы крахмала и потеря флотационных качеств /PCT/US 88/03945, кл. В 03 D 1/02, 1989 г./.

Изобретение относится к флотационному обогащению поллярных ископаемых, в частности к флотационным реагентам, и может быть использовано на предприятиях, обогащающих сульфидные, несulфидные и железные руды, а также цветных и редких металлов, угля и горючих ископаемых. Флотация является способом, широко используемым в горнодобывающей и горнообогатительной промышленности для концентрирования минералов из руд, при этом реагенты являются "винтасценцией" флотации. Без применения флотационных реагентов флотация в промышленных условиях практически не производится. Флотацией называется процесс разделения тонкодисперсных поллярных ископаемых, осуществляемый в водной среде и основанный на различии их способности, естественной или искусственно создаваемой, смачиваться водой, что определяет избирательное прилипание частиц минералов к поверхности раздела двух фаз.

Флотационный процесс осуществляется чаще всего в трехфазной системе, включающей твердую, жидкую и газообразную фазы. Из всех разновидностей флотационного обогащения наиболее широкое распространение получила пенная флотация, которая основана на способности несмачиваемых /гидрофобных/ минералов прилипать к пузырькам воздуха, образующимся в результате аэрации пульпы, и всплывать вместе с ними на поверхность. Пульпу, образующую пенный продукт, а смачиваемых /гидрофильных/ минералов остаются взвешенными в пульпе, образуя каменный продукт.

Для увеличения естественного различия в смачиваемости поверхности минералов или для искусственного создания такого различия минеральную поверхность обрабатывают особыми веществами, называемыми флотационными реагентами. С помощью подбора флотационных реагентов можно достигнуть условий, при которых одни минералы будут флотироваться, а другие нет, т.е. создать условия для их селективного разделения.

Горючие ископаемые сырье отечественных месторождений имеет сложный минеральный состав с близкими физико-химическими свойствами разлагаемых компонентов. В связи с этим одним из определяющих условий получения высоких показателей флотационного обогащения руд сложного минерального состава является повышение качества и расширения ассортимента используемых флотореагентов, а также разработка новых реагентных режимов.

В зависимости от назначения флотационные реагенты делятся на следующие группы: собиратели /или коллекторы/, пенообразователи, активаторы, депрессоры /подаватели/ и регуляторы среды. Эта классификация реагентов в какой-то мере условна, т.к. некоторые реагенты-собиратели обладают пенообразующими свойствами /и наоборот/, реагенты, в одних условиях являются активаторами, в других условиях являются депрессорами. Модификаторы включаются в себя все группы

Изначально возможность замены крахмала и декстрина отходами мукомольного производства, однако в таких флотационных реагентах проявлялось неизбирательное действие бензовых соединений.

Известен флотопрепарат, содержащий продукт взаимодействия декстрина и оксигидрильные собиратели, в частности карбоксильные собиратели, являющиеся органическими кислотами  $\text{RCOOH}$ . Собиратели этого типа обладают сильными пенообразующими свойствами. Их применяют в омыленной форме, т.к. флотационной частью является анион  $\text{COO}^-$ . Известные флотопрепараты обладают тем недостатком, что их производство основано на использовании отходов химического и лесохимического производства, что становится проблематичным в связи с развитием безотходных технологий.

Известно применение поликарбонатовых кислот и их солей в качестве детерсора при флотации окислов железа /РСТ/US 88/03945, кн. В 03 D 1/02, 1989 г. /, Этот флотопрепарат является флотопрепаратом указанного действия, поскольку в составе флотационной части содержит один тип функциональных групп  $\text{COOH}$ .

Основным направлением поиска более эффективных флотопрепаратов является синтез реагентов с комплексобразующими свойствами.

Эффективное применение моноэтаноламидов совместно с мылами карбоновых кислот при селективной флотации, обусловленное взаимодействием образующего адсорбционного комплекса с поверхностью минерала за счет функциональных групп  $\text{-COOH}$  и  $\text{-CONH}_2$ , определено интерес к другим аминным производным карбоновых кислот, совместимым в молекуле указанные группы.

Известен флотопрепарат, представляющий собой смесь N-замещенных аминокислот, полученных из белкового сырья /SU, 1 751 901, кн. В 03 D 1/02, 1994 г. /, флотопрепарат получают путем модификации аминокислот, полученных из белкового сырья, при этом в качестве белкового сырья используют гидролизат отходов эндокринного производства или комплекс аминокислот обработанной культуральной жидкости производства панина. Модификацию осуществляют взаимодействием с высшими алифатическими окислителями при нагревании или кипячении в водно-спиртовой среде. Однако известный реагент является дорогостоящим и имеет ограниченный источник его производства.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявленному техническому решению является флотационный реагент, содержащий в качестве основы флотационной части карбоксильную  $\text{-COOH}$  и аминную  $\text{-CONH}_2$  функциональные группы /"Флотационные реагенты", М., Наука, 1986 г., стр. 155-159/.

Известный флотопрепарат - N-ацилированная аминокислота относится к азотсодержащим органическим соединениям с пептидной и карбоксильной функциональными группами. N-ацилированные аминокислоты являются универсальными реагентами, поскольку наличие в их молекуле как карбоксильной, так и аминной групп позволяет проявлять им полифункциональные свойства.

N-ацилированные аминокислоты

4- 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

синтезируют на основе различного сырья/олеиновая кислота, жирные кислоты таллового масла, дистиллированное талловое масло и др./ и аминокислот. Недостатком является высокая стоимость и необходимость проведения реакции ацилирования с целью получения модифицированных аминокислот.

В рамках данной задачи решается задача расширения ассортимента органических фотопрепаратов путем создания дешевого, экологически чистого реагента, обладающего фотоактивными свойствами и высокой фотоактивностью.

Поставленная цель достигается тем, что фотоактивный реагент, содержащий в качестве основы фотоактивную часть карбоксильную -COOH и амидную -CONH<sub>2</sub> функциональные группы, он содержит указанные группы в продукте окислительной модификации растительного сырья с целью его состава, мас. %:

Модифицированные карбоксильными группами крахмал - 50 - 80

Частино гидролизованные белок - 7 - 30

Гидролизованные жиры - 0,9 - 12

Сахара - 1 - 8

Клетчатка - 1,5 - 12

Минеральные вещества - Остальное

Сущность данного реагента состоит в том, что он представляет собой продукт окислительной модификации растительного сырья, содержащий в своей основе окисленные полисахариды, а именно модифицированные карбоксильными группами -COOH крахмал, частично гидролизованный белок, содержащий амидные группы -CONH<sub>2</sub> и гидролизованные жиры.

В отличие от фотопрепаратов, приготовленных на основе чистого крахмала, в новом экологически чистом реагенте - модифицированном растительном сырье /реагент ОКР/ используются все его компоненты: крахмал, белки, клетчатка, за счет присутствия при данном оптимальном составе фотопрепарата /условно названного ОКР/ синергетического эффекта удается повысить селективность процесса фототации.

Данный реагент получают путем проведения реакции окислительной модификации растительного сырья в процессе его обработки щелочным раствором в присутствии катализатора, в качестве которого используют водные растворы дихлорантисоединений меди, при постоянном перемешивании с одновременным аэрированием. Процесс ведут при 70-75°С. В качестве растительного сырья могут быть использованы зерна кукурузы, пшеница, овес, семена зерновых и ряд других отходов сельского хозяйства. В процессе такой обработки происходит модификация всех компонентов растительного сырья

Полисахариды /крахмал, клетчатка, целлюлоза/ подвергаются окислению с образованием карбоксильных групп, происходит частичный разрыв гликозидных связей с уменьшением молекулярной массы крахмала. В результате окислительной модификации полисахарид приобретает высокую растворимость в воде, а водные растворы солей полимерных кислот.

5- 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

полученных из природных полисахаридов, проявляют себя как высокоэффективные /LAB-вещества/.

Под действием щелочи в присутствии катализатора происходит пептидных связей с образованием амидно-кислот. Кроме того, в присутствии окислительного полисахарида -NH<sub>2</sub> карбоксильными группами модифицированного с группами аминокислот взаимоделируют с углевода с образованием амидных -CONH<sub>2</sub> групп.

Конечным продуктом являются суспензии, содержащие в качестве растворимой части жирные кислоты, аминокислоты и карбоксигликозидные производные углеводов в виде солей. Суспензии могут быть высушены с применением стандартных методов, а фотопрепарат может быть использован как в сухом виде, так и в виде суспензии. Он является экологически чистым продуктом, т.к. относится к веществам IV класса опасности.

Решаемая техническая задача реализуется только в рамках найденного экспериментального состава продукта окислительной модификации растительного сырья.

Данный фотоактивный реагент получают следующим образом.

Пример 1. В стальной реактор емкостью 10 л, помещенный в термостат и снабженный механической мешалкой, заливают 6 л воды и перемешивают до полного растворения катализатора. Затем засыпают 1,5 кг кукурузного зерна. Включают нагрев и механическую мешалку. После достижения 70°С добавляют 80 г NaOH. Смесь активно перемешивают и одновременно начинают обрабатывать кислородом. В процессе обработки поддерживают температуру на уровне (70±2)°С. Время обработки 4 ч. Процесс ведут до достижения заданного значения вязкости 400-1000 сП. Полученную суспензию используют в качестве фотопрепарата.

Пример 2. Окисление рисовой муки проводят аналогично описанному в примере 1. В эмалированный или стальной реактор емкостью 10 л заливают 7 л воды и загружают 20 г CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Раствор перемешивают в течение 10-15 мин до полного растворения соли дихлорантисоединения меди. Затем загружают 1,8 кг рисовой муки. Перемешивание ведут в условиях нагрева. После достижения 70°С добавляют 70 г щелочи /NaOH или KOH/, активно перемешивают при постоянном аэрировании кислородом через раствор. Полученный продукт имеет вязкость 400-500 сП при 65°С.

Способ получения данного реагента основан на использовании дешевого растительного сырья, при этом процесс его окислительной модификации характеризуется высокой технологичностью: не требуется высоких температур, избыточных количеств реагентов, предварительной обработки целлюлозного продукта и реакционной смеси, абсолютно безопасен и не дает сточных вод и отходов, базируется на доступном сырье и может быть реализован в промышленности

Термодинамический анализ физико-химических явлений, протекающих на границах раздела твердое-жидкое, жидкое-газообразное, твердое-газообразное, а также свойство реагента ОКР как высокоэффективного полифункционального ПАВ менять поверхностное натяжение одновременно на всех указанных выше границах, т. е. проявлять функции собирателя, гидрофобизатора поверхности, регулятора пенообразования и разрушения пены, а также эмульгатора, позволяет сделать вывод о том, что данный нетоксичный реагент может быть применен при флотации как эффективный реагент.

Применение данного флотореагента может позволить отказаться от таких ненадежных реагентов, как применяемые отходы

химического, лесохимического, эндокринного и других производств.

#### Формула изобретения:

Флотационный реагент, содержащий в качестве основы флотоактивной части карбоксильную -  $\text{COOH}$  и амидную  $-\text{CONH}$  функциональные группы, отличающийся тем, что указанные группы содержатся в продукте окислительной модификации растительного сырья следующего состава, мас. %:

Модифицированный карбоксильными группами крахмал - 50-80  
Частично гидролизированный белок - 7-30  
Гидролизированные жиры - 0.9-12  
Сахара - 1-8  
Клетчатка - 1,5-12  
Минеральные вещества - Остальное

RU 2 1 7 9 4 8 0 C 1

RU 2 1 7 9 4 8 0 C 1